

討18 局部腐食試験方法について

腐食防食協会第9専門委員会ステンレス鋼の局部腐食試験法分科会
(主査) 久松敬弘 (幹事) 小川洋之, 遅沢若一郎, 鈴木紹夫

1. 緒言

塩化物環境中におけるステンレス鋼の孔食およびすきま腐食性(以下局部腐食性と記す)に対する影響因子は数多く存在し、それに対応して多種類の試験方法が試みられているが、代表的塩化物環境である海水中における耐局部腐食性を適確に評価できる方法は未だ確立されていないといってもよい。耐局部腐食性を評価するためには基本的には環境因子(おもに電位)と材料の形状(幾何学的因子)を考慮する必要がある。すなわち、実用との対応を得るためには各材質についてpotentialとgeometry^{注)}を両軸とする図の上に耐食域を求め、それによってその材質の耐局部腐食性上の特徴を把握することがまず必要であろう。本研究の最終の目標は各potential-geometry条件を代表する試験方法を開発することにある。そこでまず(i)自由面を対象とする孔食試験法の1つとして一般に広く利用されているアノード分極測定法について統一的測定法案の作成を検討し、さらに(ii)従来各所で開発されたすきま腐食試験方法を用いて22種の材質の評価試験を行ない、各試験方法の特徴を比較した。

なお、本研究は学術振興会の旧第97委員会ステンレス鋼分科会(主査 梶山正孝氏)および腐食防食協会ステンレス鋼の局部腐食試験法分科会において共同研究として行なったものである。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

孔食電位(以下 V_c' と記す)測定のためには市販の表1. V_c' 測定用SUS304試料の化学組成(wt%) SUS304 2mm製品を用いた。その化学組成を表1に示す。また各種すきま腐食試験用には、本研究のため0.059 0.47 0.99 0.027 0.007 8.97 18.43 0.09 0.04に特別に調整された15種の実験室溶解材および7種の市販材を用いた。これらの公称化学組成または材質名を表2に示す。これらは3または4mm板材として実験に供した。

2.2 実験方法

(1) V_c' 測定方法(試験条件I)

V_c' の測定は30°Cおよび50°Cの脱気3.5%NaCl中で行なった。試験電極の作製および予備処理等は塩原の方法¹⁾にほぼ準じて行なった。すなわち、試験片と絶縁物とが接する部分におけるすきま腐食の発生を防止するため、試験片をあらかじめ50°Cの20~30% HNO_3 中に1時間浸漬して不動態化し、試験面(10×10mm)は分極試験前にエメリー紙で研磨した。試験液に10分浸漬後ポテンシオスタットを用い電位送り速度17~21mV/minで貴電位方向へ分極した。なお、この試験には13機関が参加した。

(2) すきま腐食試験(試験条件II~IV)

表2. すきま腐食試験用試料

		記号	公称化学組成
実験室溶解材	オーステナイト	01	25Cr-22Ni
		11	25Cr-22Ni-1Mo
		31	25Cr-22Ni-3Mo
		5	25Cr-22Ni-0.1N
		6	25Cr-22Ni-0.2N
		7	25Cr-22Ni-0.3N
		9	25Cr-22Ni-2Mo-0.3N-0.5Mn
		71	25Cr-22Ni-3Mo-0.1N-1.5Mn
		74	25Cr-22Ni-3Mo-0.3N-1.5Mn
		市販材	フェライト
15	25Cr-1Mo		
16	25Cr-2Mo		
17	25Cr-3Mo		
18	25Cr-3Mo-0.2Nb		
19	25Cr-3Mo-0.4Nb		
304L	(SUS 304L)		
316L	(SUS 316L)		
M5	18Cr-16Ni-5Mo		
5M	22Cr-26Ni-5Mo-0.5Ti		
R4	25Cr-6Ni-3Mo-0.1N		
HC	(Hastelloy C)		
625	(Inconel 625)		

注) ここでは材料の形状・接触材の種類などを考慮した因子を"geometry"とした。

すきま腐食試験は実験室加速試験および実地海水試験からなる。各試験条件の概略を表3に示す。このうち試験条件Ⅱ²⁾においては流動循環装置を用い、アニオン交換膜と接触させたリング状試験片(アノード)と短管(カソード)間に流れる電流の経時変化を測定し、さらに試験後重量減を測定した。また自然放置状態で

表3. すきま腐食試験条件

番号	試験液	温度(°C)	流速(m/sec)	すきま形成法	試験片寸法(mm)	試験期間	試験担当会社	
Ⅱ	3.5% NaCl 空気飽和(-部, 活性化)	50	1	アニオン交換膜	外径60.5φ, 内径30φ (リング状)*	120時間以下	味の素	
Ⅲ	3% NaCl + 1/20M Na ₂ SO ₄ + 活性炭, 空気飽和, pH 5	35		金属, テフロンボルトナット	30×20 と 20×12 重ね合わせ	30日	住友金属	
Ⅳ	10% FeCl ₃ ·6H ₂ O	40		ゴムバンド	30×20	24時間	日本冶金	
Ⅴ	海水	第1回	50~60	1.5~2	金属, テフロン	30×30 と 15×30 重ね合わせ	6ヶ月 1年	新日鉄
		第2回	38~40					
Ⅵ	海水	第1回	RT(10~15)	0.8	ガラス, ベークライト	20×150	3ヶ月 5ヶ月	IHI
		第2回	RT(10~25)					
Ⅶ	海水	RT		ガラス	20×100**	1.5ヶ月以下		
Ⅷ	海水	RT		ベークライト	60×100	1年	住友金属	

*長さ200mm, 径18のSUS316L製短管(約150cm²)と接続。
**接水面積約24m²のステンレス鋼(22Cr-12Ni-Mo-N)製水槽と接続。

腐食しないものに対してはアノード電流(100μA×30min)により活性化後自然状態に戻して成長させる方法をとった。試験条件Ⅶではガラス棒と接触させた試験片をステンレス鋼製水槽³⁾と短絡させ、電位および両者間の電流を測定することにより腐食発生の有無を検知した。

3. 実験結果

3.1 V_c 測定結果

V_c の測定においては試験機関によって試験面の最終研磨仕上げあろさが異なっていたので、仕上げあろさ別に測定結果をプロットした(図1)。図1でたて軸は孔食を発生して電流が100μA/cm²に到達する電位(V_{c100})を示す。これによると、#180仕上げのものが他よりもかなり卑な電位を示すが、それを除けばデータのばらつきは比較的小さく、100mV以内の範囲にある。#400以上の仕上げのものについての測定結果をまとめて表4に示した。

表4. SUS304のV_c 測定結果*(V vs. S.C.E.)

	30°C		50°C	
	V _{c10} (n=18)	V _{c100} (n=17)	V _{c10} (n=13)	V _{c100} (n=11)
平均	+0,253	+0,267	+0,133	+0,147
最大	+0,292	+0,310	+0,175	+0,187
最小	+0,200	+0,220	+0,080	+0,100
標準偏差	0,028	0,027	0,038	0,020

* V_{c10} および V_{c100} はそれぞれ10μA/cm² および100μA/cm² に達する電位。

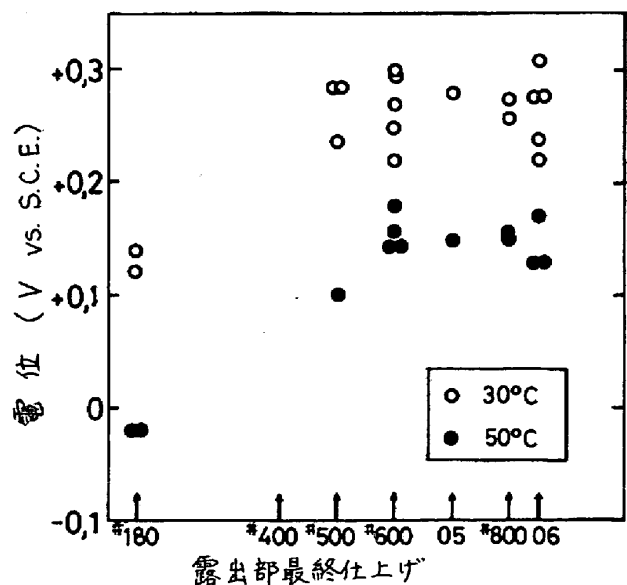


図1. 仕上げとV_{c100} の関係

今回行なった実験結果から、試験面の最終仕上げは統一することが望ましい(例#600)。なお、今回行なった不動態処理は50°Cにおける測定においてもすきま腐食防止に有効である。

3.2 すきま腐食試験結果

試験IIは、すきま腐食が発生した場合の腐食成長速度を測定したものである。SUS316Lについては自然発生法、アノード活性化法の両法ですきま腐食成長速度を測定したが、両法でほとんど同程度の値が得られた。したがって両方法は共通の試験として利用できる。この試験によるとフェライト系鋼種は同一のCrおよびMoレベルのオーステナイト系鋼種と比べて腐食速度がはやい。HCと625はこの試験ですきま腐食を生じなかった。(試験条件IIによる結果の詳細については文献2)を参照されたい。)試験条件III⁴⁾による結果は図2(a)のとおりで、Moを含有しない鋼種の腐食度がもっとも高く1%Moの鋼種がこれに次ぐ。2%以上のMoを含む実験材にはすきま腐食しないものが多い。オーステナイト系とフェライト系の差は試験IIの場合より小さい。3%Mo以上の市販材も腐食しにくい。18Cr-16Ni-5Moはすきま腐食を発生した。試験IVの結果は試験IIIのそれと類似の傾向を示した。

試験V~VIIIは自然海中における試験である。試験Vの結果の一部を図2(b)に示した。これによると、試験IIIの結果と似ているが、腐食量はかなり少ない。5%Moの各材料は本条件ではすきま腐食を生じなかった。試験VIの結果も試験Vのそれと似ているが、3%Moを含有する材質でも腐食されるものが多い。ただし、5%Mo含有鋼種はやはり腐食されない。おそらく、試験VIのすきま腐食形成条件は試験Vの場合よりもやや過酷であると思われる。一方、試験VIIで腐食を生じたものは22材質中7種類であった。腐食した材質とその腐食発生順位は図2(c)に示したとおりである。この条件では304L、316L以外の市販材および2%Mo以上の実験室溶解材は腐食されない。

以上の試験結果からみると、いずれの条件でもほとんどすきま腐食を生じないものはHCと625の2材質であるが、これらでも重量減が明らかに認められる場合もあり、条件によっては僅かながら溶解すると考えられる。試験IIはもっとも過酷な条件で、イオンの移動が極端に制限された条件下での下地の溶解性を試験するものであり、高Crフェライト鋼など皮膜が著しく強化された鋼種に対しても一たん腐食が発生した場合の危険性を予知することができる。試験III~VIIIのうちVIIIでは主として腐食の発生を、その他は発生および成長を試験している。このうち試験IIIとIVでは他よりも電位が貴で、5%Mo含有鋼にもすきま腐食が認められた。この点を除けばIII~VIIIはほぼ類似の試験条件といえる。

5. 結 言

今回用いた各種試験条件をpotential-geometry 図上に定性的に示すと、図3のようになるものと考えられる。

なお、本実験に用いた試料は下記の会社から提供されたものである。

試料提供会社：石川島播磨重工業，川崎製鉄，新日本製鉄，日新製鋼，日本金属工業，日本ステンレス，日本冶金工業。

文 献

- 1) 塩原：防食技術，23(1974)，p.293
- 2) 鈴木，北村：第22回腐食防食討論会予稿集(1975) p.133
- 3) M. Akashi, Y. Imamura, T. Kawamoto and Y. Shinozaki：防食技術，24(1975)，p.31
- 4) 小若，長野：第19回腐食防食討論会論文集(1972) p.209

Geometry	Severe	II	
	Mild	V, VI VII, VIII	III, IV
	Free	I	
Potential (+ noble)			

図3. 各種試験条件のPotential-Geometry 関係。(模式的)。

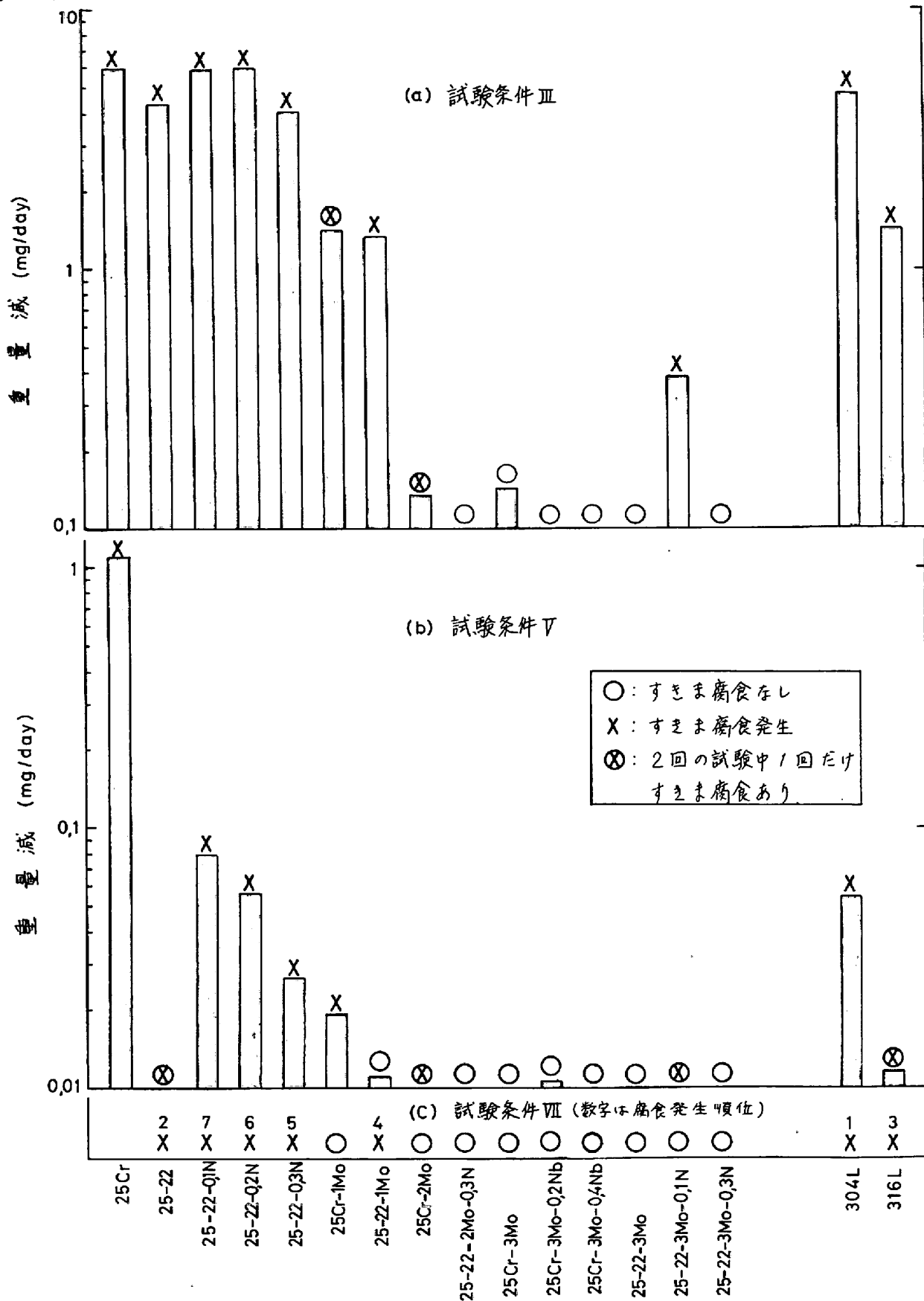


図2. すきま腐食試験結果